

# 修 士 論 文 の 和 文 要 旨

大学院電気通信学研究科		博士前期課程	量子・物質工学専攻
氏名	西巻 裕和		学籍番号 0533038
論文題目	室温双安定性物質を目指した基底三重項ビラジカル合成及びそれを配位子に用いた金属錯体の構造と磁性		

【導入】室温で二つの安定な磁気的性質を示す室温双安定性物質はとても魅力的である。以前、我々はbpbnの結晶多形と熱誘起磁性について報告した<sup>1</sup>。bpbnは反磁性から常磁性に固相-固相転移したが、その過程は不可逆で、転移温度は350 Kと高かった。そこで、置換基を導入し、結晶構造をゆるめて、可逆性や転移温度の低下を目指した。

【4'-位に置換基を導入したビラジカル】一連のビラジカルはbpbnの  $mT$ - $T$ プロットをFig. 1に示す。tpbnは二種類の結晶多形が得られた。tpbn は反磁性( 相)を示し、二分子のtpbnが互いに向き合いdimerを形成していた。Dimer間のラジカル間距離は近接し、N-Oのvan der Waals半径和(3.07 Å)よりも9~12%短いので、互いに磁性を打ち消し合って実質的に反磁性となったと考えられる。一方、tpbn、 $p$ -Mebpbnは三重項常磁性( 相)で、低温で反強磁性的相互作用を示した。ラジカル間距離の有効な近接はなかった。、 -tpbnの相互変換はみられなかった。

【3'-位に置換基を導入したビラジカル】 $m$ -Mebpbnは低温領域で実質的に反磁性を示した( 相)。結晶構造解析から -bpbnと同様に一次元鎖状構造を形成し、ラジカル間距離はN-Oのvan der Waals半径和よりも23~25%短い。240 K付近では  $mT$ 値がゆるやかに上昇し、室温にて停滞した。この転移は単結晶-単結晶であり、転移過程を構造解析で追跡できた。methyl基側(N1-O1側)に近いラジカル間距離が長くなり、 $m$ -Mebpbnの  $mT$ - $T$ プロットと重ね合わせた結果、N1-O1側が良く一致する。N2-O2側は依然としてN-O van der Waals半径和よりも短い。すなわちこの相( 相)では、一方のラジカルのみが常磁性的に振る舞う。350 Kの  $mT$ の上昇は結晶の融解であり、N2-O2側も磁性に加わる。 $m$ -MeObpbnは低温側から室温までN1-O1側のみ常磁性を示す '相である。 $m$ -Mebpbnと同様にdimerを形成し、N2-O2が近接していた。融点は370 Kである。

【まとめ】biphenyl骨格の異なる位置に置換基を導入することにより、磁性を様々に変化させることに成功した。特に3'-置換体はその立体効果に応じて '相(片側だけ常磁性)が安定化された。

1)西巻ら、*Chem. Mater.*, **18**, 3602(2006).

bpbn : R1 = R2 = H  
tpbn : R1 = phenyl, R2 = H  
 $p$ -Mebpbn : R1 = methyl, R2 = H  
 $m$ -Mebpbn : R1 = H, R2 = methyl  
 $m$ -MeObpbn : R1 = H, R2 = methoxy

Fig. 1 ビラジカル類の  $mT$ - $T$ プロット